

CA1 EP 53073E04

Canada. EPS. APCD.

Report EPS 1-AP-73-4

STANDARD REFERENCE METHOD FOR THE DETERMINATION OF
PHOSPHORUS IN MOTOR FUEL (SPECTROPHOTOMETRIC METHOD),
1973.



CA 1 EP53073E04



Standard Reference Method for the Determination of Phosphorus in Motor Fuel (Spectrophotometric Method)

Earth Sciences Library

Regulations, Codes and Protocols
Report EPS 1-AP-73-4

Air Pollution
Control Directorate
June 1973

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Reports pertaining to Regulations, Codes, and Protocols describe current legislation and administrative approaches favoured by the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Policy and Planning; Economic and Technical Appraisal; Technology Development; Surveillance; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Ottawa K1A 0H3, Ontario, Canada.

STANDARD REFERENCE METHOD FOR THE DETERMINATION
OF PHOSPHORUS IN MOTOR FUEL
(SPECTROPHOTOMETRIC METHOD)

Air Pollution Control Directorate
Environmental Protection Service

Report EPS 1-AP-73-4
June 1973

©
Information Canada
Ottawa, 1975

Cat. No: En42-3/73-4

Tangerine Graphics Limited
Contract No: 03KT-KE204-4-P130

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
1	SCOPE AND FIELD OF APPLICATION	1
2	PRINCIPLE	1
3	REAGENTS	1
4	APPARATUS	2
5	PROCEDURE	3
6	EXPRESSION OF RESULTS	4
7	NOTES ON PROCEDURE	5



Digitized by the Internet Archive
in 2025 with funding from
University of Toronto

<https://archive.org/details/31761056885106>

1 SCOPE AND FIELD OF APPLICATION

1.1 Applicability

The method is applicable to the determination of phosphorus compounds in gasoline or other motor fuel.

1.2 Sensitivity

Using 5-cm cells, concentrations as low as 0.0012 mg phosphorus/gal can be determined. Greater sensitivity can be obtained using 10-cm cells.

1.3 Interferences

No interferences with the procedure have been documented to date.

2 PRINCIPLE

A sample of motor fuel is ignited on zinc oxide, the residue is dissolved in sulphuric acid, and the molybdenum blue color is developed, which is evaluated by spectrophotometry at the wavelength 820 nm.

3 REAGENTS

3.1 Ammonium Molybdate Solution

Add slowly, with continuous stirring, 225 ml concentrated reagent grade sulphuric acid to 500 ml distilled water in a 1 litre beaker. Cool to room temperature in a water bath. Add 20 g of reagent grade ammonium molybdate tetrahydrate. Stir until molybdate is dissolved and transfer to a 1 litre volumetric flask. Dilute to volume with distilled water and mix well.

3.2 Sulphuric Acid, 10% v/v

Add 100 ml of concentrated reagent grade sulphuric acid, carefully, to ca. 500 ml of distilled water in a 1 litre beaker. Stir well and cool in a water bath. Transfer to a 1 litre volumetric flask, dilute to volume with distilled water, and mix well.

3.3 Hydrazine Sulphate Solution

Dissolve 1.5 g of hydrazine sulphate to 1 litre in distilled water. This reagent is stable for one week, stored in the dark.

3.4 Molybdate Hydrazine Reagent

Pipette 25 ml of ammonium molybdate, 3.1, into 50 ml of distilled water in a 100 ml volumetric flask. Add 10 ml of hydrazine solution, 3.3, dilute to volume with distilled water, and mix well. Because this reagent is unstable, it should be prepared immediately before use and used within 4 h of preparation.

3.5 Stock Phosphorus Solution

Dry ca. 5 g of potassium dihydrogen phosphate in an oven at 105 – 110 °C for 3 h. Dissolve 4.393 ± 0.002 g of the salt in ca. 150 ml of 10% sulphuric acid, 3.2, in a 1 litre volumetric flask. Dilute to volume with distilled water and mix well. One millilitre of this stock solution contains 1 mg of phosphorus, as the element.

3.6 Dilute Standard Phosphorus Solution (High)

Pipette 10 ml of stock solution, 3.5, into distilled water in a 1 litre volumetric flask. Dilute to volume and mix well. One millilitre of this solution contains 10 µg of phosphorus, as the element.

3.7 Dilute Standard Phosphorus Solution (Low)

Pipette 10 ml of the dilute standard solution, 3.6, into distilled water in a 100 ml volumetric flask. Dilute to volume and mix well. One millilitre of this solution contains 1 µg of phosphorus, as the element.

3.8 Isooctane

A supply of 2,2,4-trimethylpentane of motor calibration quality, free from phosphorus.

4 APPARATUS

4.1 Spectrophotometer

Able to include the wavelength 820 nm in its visible measuring range.

4.2 Water Bath No. 1

Able to maintain constant temperature within the range 60 – 90 °C.

4.3 Water Bath No. 2

Able to maintain constant temperatures of 25.0 ± 1 °C.

4.4 Muffle Furnace

Electric, able to operate in the range 600 – 700 °C.

4.5 Hotplate

Electric, with ceramic heating surface.

4.6 Ignition Dishes

Silica or fused quartz, 75 mm diameter, 70 ml capacity.

4.7 Filter Paper

Cellulose, analytical grade, ashfree for fine precipitates.

4.8 Miscellaneous Glassware

Cuvettes, volumetric flasks, pipettes, and thermometers as required.

5 PROCEDURE

5.1 Calibration

5.1.1 For one curve, pipette 2, 4, 6, 8, and 10 ml of the 10 $\mu\text{g/ml}$ phosphorus solution, 3.6, into 100-ml volumetric flasks. For the other curve, pipette 1, 2, 3, 4, and 5 ml of the 1 $\mu\text{g/ml}$ phosphorus solution, 3.7, into 100-ml volumetric flasks. Prepare a reagent blank and run it along with the standards.

5.1.2 Add 10 ml of 10% sulphuric acid to each flask and swirl.

5.1.3 Add 50 ml of fresh molybdate solution, 3.4, to each flask and swirl. Dilute to the base of the flask neck.

5.1.4 Place the flask in a constant temperature bath at $80 \pm 5^\circ\text{C}$ for 25 min. Be sure that the liquid level in the flasks is below the water level of the bath.

5.1.5 Transfer the flask to a water bath maintained at ambient room temperature of $24 - 26^\circ\text{C}$. Leave the flask in the bath until the contents are at bath temperature.

5.1.6 When the standards are at bath temperature, remove from bath and allow to stand for 10 min at room temperature. Dilute to volume with distilled water and mix well.

5.1.7 Measure the absorbance of the standards and reagent blank at 820 nm, using distilled water as reference. Use 1-, 5-, or 10-cm cells as required by the absorbance range of each group of standards.

5.1.8 Subtract the absorbance of the reagent blank from that of the standard to obtain the net absorbance.

5.1.9 Plot the net absorbance of the standards against micrograms of phosphorus to obtain two calibration curves.

5.2 Analysis

5.2.1 Place 2 ± 0.2 g of zinc oxide in a conical pile in a clean dry unetched silica dish.

5.2.2 Make a depression in the centre of the zinc oxide pile with a clean stirring rod.

5.2.3 Pipette 1 ml of the chilled fuel sample into the depression in the pile of zinc oxide. Record the temperature of the fuel.

5.2.4 Cover the sample with ca. 0.2 g of zinc oxide. Tap the sides of the dish to pack the sample and zinc oxide.

5.2.5 Prepare a blank using 1 ml of phosphorus-free isooctane and the same quantities of zinc oxide. Put this fuel blank through the identical treatment received by the sample.

5.2.6 Ignite the gasoline in a well-ventilated hood using the flame of a Bunsen burner. Ensure that all fuel has been burned.

5.2.7 Place the dish and sample in a muffle furnace for 10 min at a temperature of ca. 650 °C. Remove the dish from the muffle furnace and cool to room temperature. Gently tap the sides of the dish to loosen the zinc oxide. If the carbon was not completely destroyed, put the sample back in the muffle furnace for an additional 5 min.

5.2.8 Pipette 25 ml of 10% sulphuric acid into the silica dish rinsing down the sides carefully to collect all traces of zinc oxide.

5.2.9 Cover the dish with a watch glass and warm on a hotplate until all the zinc oxide is dissolved.

5.2.10 If insoluble matter remains after heating with sulphuric acid, filter the sample through filter paper and transfer filtrate and rinsings to a 100 ml volumetric flask. Do not exceed a total volume of 25 ml.

5.2.11 Add 50 ml of fresh molybdate solution, 3.4, to sample and reagent blank flasks and swirl. Dilute, if necessary, to the base of the flask neck.

5.2.12 Continue preparation of samples and blanks by following steps 5.1.4 to 5.1.6 inclusive.

5.2.13 Measure the absorbances of the samples and fuel blanks at 820 nm using distilled water as reference. Use 1-, 5-, or 10-cm cells as required by the absorbances of the samples.

5.2.14 Subtract the absorbance of the fuel blank from that of the sample to obtain the net absorbance of the sample.

5.2.15 Refer the net absorbance of the sample to the appropriate calibration curve to obtain the micrograms of phosphorus per determination.

6 EXPRESSION OF RESULTS

Phosphorus present in grams per imperial gallon is calculated from the expression:

$$\frac{P}{V} \times 0.00455$$

where P = total phosphorus found (μg)
 V = volume of fuel sample = 1 ml
 $\frac{P}{V}$ = $\mu\text{g/ml}$ or mg/litre

7 NOTES ON PROCEDURE

7.1 Because motor fuels are flammable and highly explosive, all appropriate safety precautions should be observed. A carbon dioxide fire extinguisher should be at hand.

7.2 Silica dishes are preferred over porcelain dishes, which may contribute a phosphorus blank.

7.3 A phosphorus blank from the ignition dish and the zinc oxide can be expected. If it is reproducible it can be handled by subtraction.

7.4 Because the presence of phosphorus in the isooctane used as the fuel blank is unacceptable, the phosphorus blank of the isooctane must be determined. If the phosphorus blank is found to be unusually high, another supply of isooctane must be obtained free from or low in phosphorus.

7.5 If the gasoline sample has been taken at a temperature very different from 15.6°C , a temperature correction may be necessary. For this, the following formula may be used:

$$X = Z [1 + 0.001 (t - 15.6)]$$

where X = $\text{mg phosphorus/litre at } 15.6^\circ\text{C}$

and Z = $\text{mg phosphorus/litre at temperature } t^\circ\text{C}$.

SÉRIE DE RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports de la catégorie Règlements, Codes et Protocoles décrivent les approches législatives et administratives soutenues par le Service de la protection de l'environnement.

D'autres rapports de la série sont groupés dans des catégories portant d'autres désignations: Politique et Planification; Évaluation économique et technique; Développement technologique; Surveillance; Mémoires et publications d'intérêt public; Évaluation des effets environnementaux.

Pour toutes demandes de renseignements sur les rapports du Service de la protection de l'environnement, s'adresser à: Service de la protection de l'environnement, Ministère de l'Environnement, Ottawa K1A 0H3, Ontario, Canada.

MÉTHODE DE RÉFÉRENCE NORMALISÉE POUR LE DOSAGE
DU PHOSPHORE DANS LES CARBURANTS
(MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE)

Direction générale de la lutte contre la pollution atmosphérique
Service de la protection de l'environnement

Rapport EPS 1-AP-73-4

Juin 1973

©
Information Canada
Ottawa, 1975

Nº de cat.: En42-3/73-4

Tangerine Graphics Limited
Nº de contrat: 03KT-KE204-4-P130

TABLE DES MATIÈRES

		PAGE
1	PORTÉE ET DOMAINE D'APPLICATION	1
2	PRINCIPE	1
3	RÉACTIFS	1
4	APPAREILLAGE	2
5	FAÇON DE PROCÉDER	3
6	EXPRESSION DES RÉSULTATS	5
7	NOTES SUR LA FAÇON DE PROCÉDER	5

1 PORTÉE ET DOMAINE D'APPLICATION

1.1 Applicabilité

La méthode peut servir à déterminer la teneur en phosphore de l'essence et des autres carburants.

1.2 Sensibilité

En employant des cellules de 5 cm, il est possible de mesurer des concentrations aussi basses que 0.0012 mg de phosphore par gallon. Les cellules de 10 cm donnent une sensibilité supérieure.

1.3 Interférences

Aucune interférence n'a encore été signalée par les analystes employant cette méthode.

2 PRINCIPE

L'analyste fait brûler un échantillon de carburant sur de l'oxyde de zinc, dissout le résidu dans de l'acide sulfurique, développe la couleur bleu de molybdène et en détermine l'intensité par spectrophotométrie, à la longueur d'onde de 820 nm.

3 RÉACTIFS

3.1 Solution de molybdate d'ammonium

Dans un bécher de 1 litre, ajouter lentement, en remuant constamment, 225 ml d'acide sulfurique concentré, de qualité réactif, à 500 ml d'eau distillée. Amener à la température de la pièce dans un bain d'eau froide. Ajouter 20 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté, de qualité réactif. Agiter jusqu'à ce que le molybdate soit dissous et transvider dans une fiole jaugée de 1 litre. Amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et bien mélanger.

3.2 Acide sulfurique à 10% v/v

Dans un bécher de 1 litre contenant environ 500 ml d'eau distillée, ajouter soigneusement 100 ml d'acide sulfurique concentré de qualité réactif. Bien agiter et refroidir dans un bain d'eau froide. Transvider dans une fiole jaugée de 1 litre, amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et bien mélanger.

3.3 Solution de sulfate d'hydrazine

Avec de l'eau distillée dissoudre 1.5 g de sulfate d'hydrazine dans un volume de 1 litre. Entreposé à l'obscurité, ce réactif demeure stable pendant une semaine.

3.4 Réactif molybdate-hydrazine

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter à la pipette 25 ml de molybdate d'ammonium (3.1) à 50 ml d'eau distillée. Ajouter 10 ml de la solution d'hydrazine (3.3), amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et bien mélanger. Comme il s'agit d'un réactif instable, le préparer immédiatement avant usage et s'en servir dans les quatre heures qui suivent la préparation.

3.5 Solution-mère de phosphore

Faire sécher pendant trois heures dans un four à 105-110 °C environ 5 g de phosphate de potassium monobasique. Dans une fiole jaugée de 1 litre, dissoudre 4.393 ± 0.002 g du sel dans environ 150 ml d'acide sulfurique à 10% (3.2). Amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et bien mélanger. Un millilitre de cette solution-mère contient 1 mg de phosphore.

3.6 Solution étalon de phosphore (faible dilution)

Dans une fiole jaugée de 1 litre, ajouter à la pipette 10 ml de la solution-mère (3.5) à de l'eau distillée. Amener au trait de jauge et bien mélanger. Un millilitre de cette solution contient 10 µg de phosphore.

3.7 Solution étalon de phosphore (grande dilution)

Dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 10 ml de la solution étalon diluée de phosphate (10 mg/ml) (3.6) à de l'eau distillée. Étendre au trait de jauge et bien mélanger. Un ml de cette solution contient 1 µg de phosphore.

3.8 Isooctane

Du 2,2,4-triméthylpentane, de même qualité que le produit employé pour étalonnage des moteurs, sans phosphore.

4 APPAREILLAGE

4.1 Spectrophotomètre

Un spectrophotomètre dont la gamme de mesure inclut la longueur d'onde de 820 nm.

4.2 Bain-marie n° 1

Permettant le maintien de températures constantes entre 60 et 90 °C.

4.3 Bain-marie n° 2

Permettant le maintien de températures constantes, à 25.0 ± 1 °C.

4.4 Four à moufle

Électrique, pouvant atteindre des températures comprises entre 600 et 700 °C.

4.5 Plaque chauffante

Électrique, à surface chauffante en céramique.

4.6 Creusets pour calcination

En silice ou en quartz fondu, diamètre de 75 mm, capacité de 70 ml.

4.7 Papier filtre

En cellulose, de qualité analytique, sans cendre, pour précipités fins.

4.8 Verrerie diverse

Cuvettes, fioles jaugées, pipettes et thermomètres.

5 FAÇON DE PROCÉDER

5.1 Étalonnage

5.1.1 Pour la première courbe, pipetter 2, 4, 6, 8 et 10 ml de la solution de phosphore à 10 µg/ml (3.6) dans des fioles jaugées de 100 ml. Pour l'autre courbe, pipetter 1, 2, 3, 4 et 5 ml de la solution de phosphore à 1 µg/ml (3.7) dans des fioles jaugées de 100 ml. Préparer un essai à blanc et le soumettre à l'analyse en même temps que les solutions étalons.

5.1.2 Ajouter 10 ml de l'acide sulfurique à 10% à chacune des fioles et agiter.

5.1.3 Ajouter 50 ml de la solution fraîche de molybdate (3.4) à chaque fiole et agiter. Étendre le volume jusqu'à la base du goulot de la fiole avec de l'eau distillée.

5.1.4 Placer les fioles dans un bain à température constante de 80 ± 5 °C pendant 25 min. Veiller à ce que le niveau du liquide dans la fiole soit plus bas que celui de l'eau dans le bain.

5.1.5 Transférer les fioles à un bain de refroidissement maintenu entre 24 et 26 °C. Les laisser jusqu'à ce que la température du contenu ait atteint celle du bain.

5.1.6 Une fois cette condition remplie, les sortir et les laisser reposer pendant 10 min à la température de la pièce. Amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et bien mélanger.

5.1.7 Mesurer l'absorbance des solutions étalons et de l'essai à blanc à 820 nm, en se servant d'eau distillée comme référence. Se servir de cellules de 1, 5 ou 10 cm, selon la gamme d'absorbance de chaque groupe de solutions étalons.

5.1.8 Soustraire l'absorbance de l'essai à blanc de celle des solutions étalons pour obtenir l'absorbance nette.

5.1.9 Porter sur graphique l'absorbance nette des solutions étalons en fonction du nombre de microgrammes de phosphore pour obtenir les deux courbes d'étalonnage.

5.2 Analyse

5.2.1 Placer 2 ± 0.2 g d'oxyde de zinc en tas conique dans un creuset en silice non décapé, propre et sec.

5.2.2 Au moyen d'une baguette à mélanger propre, faire une dépression dans le centre du tas d'oxyde de zinc.

5.2.3 Pipetter dans cette dépression 1 ml de l'échantillon de carburant réfrigéré. Enregistrer la température du carburant.

5.2.4 Couvrir l'échantillon d'environ 0.2 g d'oxyde de zinc. Frapper légèrement le bord du creuset afin de compacter l'échantillon et l'oxyde de zinc.

5.2.5 Préparer un échantillon témoin en employant 1 ml d'isooctane sans phosphore et les mêmes quantités d'oxyde de zinc. Soumettre ce témoin au même traitement que l'échantillon précédent.

5.2.6 Faire brûler l'essence dans une hotte bien ventilée, en l'allumant avec un bec Bunsen. Voir à tout faire brûler le carburant.

5.2.7 Placer le creuset et l'échantillon pendant 10 min dans un four à moufle, à une température d'environ 650 °C. Sortir le creuset du four et le laisser atteindre la température de la pièce. Frapper légèrement le bord du creuset afin de rendre moins compact l'oxyde de zinc. Si le carbone n'a pas été complètement détruit, remettre l'échantillon au four pendant 5 min de plus.

5.2.8 Pipetter 25 ml de l'acide sulfurique à 10% dans le creuset en silice; s'en servir pour rincer soigneusement le rebord intérieur du creuset et ramasser ainsi toute trace d'oxyde de zinc.

5.2.9 Couvrir le creuset d'un verre de montre et chauffer sur une plaque jusqu'à ce que tout l'oxyde de zinc soit dissous.

5.2.10 S'il reste des matières insolubles après chauffage en présence d'acide sulfurique, filtrer l'échantillon et transférer le filtrat et le liquide de rinçage dans une fiole jaugée de 100 ml. Ne pas dépasser un volume total de 25 ml.

5.2.11 Ajouter 50 ml de solution fraîche de molybdate (3.4) aux fioles de l'échantillon et du témoin et agiter. Étendre au besoin jusqu'à la base du goulot de la fiole.

5.2.12 Continuer à préparer les échantillons et les témoins en suivant les étapes décrites de 5.1.4 à 5.1.6 inclusivement.

5.2.13 Mesurer l'absorbance des échantillons et des carburants témoins à 820 nm en employant de l'eau distillée comme référence. Se servir de cellules de 1, 5 ou 10 cm, selon l'absorbance des échantillons.

5.2.14 Soustraire l'absorbance des carburants témoins de celle de l'échantillon pour obtenir l'absorbance nette de l'échantillon.

5.2.15 Porter l'absorbance nette de l'échantillon sur la courbe d'étalonnage appropriée pour obtenir le nombre de microgrammes de phosphore.

6 EXPRESSION DES RÉSULTATS

On calcule les grammes de phosphore par gallon impérial à l'aide de l'expression:

$$\frac{P}{V} \times 0.00455$$

où P = phosphore total trouvé (μ g)

V = volume de l'échantillon de carburant = 1 ml

$$\frac{P}{V} = \mu\text{g/ml ou mg/litre}$$

7 NOTES SUR LA FAÇON DE PROCÉDER

7.1 Comme les carburants sont inflammables et explosifs, prendre toutes les mesures de sécurité qui s'imposent. Garder un extincteur au CO₂ à portée de la main.

7.2 Utiliser des creusets en silice de préférence aux creusets en porcelaine, car ceux-ci peuvent céder du phosphore.

7.3 Le creuset de calcination et l'oxyde de zinc peuvent céder une certaine quantité de phosphore; il est possible d'en tenir compte dans les calculs, si cette quantité est constante.

7.4 La présence d'une quantité indéterminée de phosphore dans l'isooctane utilisé comme carburant témoin est inacceptable: il faut donc mesurer la teneur en phosphore de l'isooctane. Si cette teneur est trop élevée, se procurer d'autre isooctane, à faible teneur en phosphore ou sans phosphore.

7.5 Si l'échantillon d'essence a été prélevé à une température très différente de 15.6 °C, il faudra peut-être faire une correction pour la température. La formule suivante peut servir à cette fin:

$$X = Z [1 + 0.001 (t - 15.6)]$$

où X = mg phosphore/l à 15.6 °C

et Z = mg phosphore/l à la température t °C.



Environnement
Canada

Environment
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Environmental
Protection
Service

Méthode de référence normalisée pour le dosage du phosphore dans les carburants (méthode spectrophotométrique)

Règlements,
codes et accords
Rapport EPS 1-AP-73-4

Direction générale de la lutte
contre la pollution atmosphérique
juin 1973